

PAT-NO: JP405279140A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05279140-A

TITLE: METHOD FOR JOINING OXIDE
SUPERCONDUCTOR

PUBN-DATE: October 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NONOYAMA, HISAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CHODENDO HATSUDEN KANREN KIKI ZAIRYO

GIJUTSU-KENKYU KUMIAI

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04076740

APPL-DATE: March 31, 1992

INT-CL (IPC): C04B037/02, H01R004/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the soldering at a low contact resistivity without being affected by technique of an operator by using a solder having a prescribed value or below of a melting temperature or an Sn-Pb-based solder containing a prescribed amount of silver in joining a conductor composed of an oxide superconductor to other conductors.

CONSTITUTION: In the first method, a solder having

≤100°C [e.g.

Rose's alloy having a composition of Bi(50%)-Pb(28%)-
Sn(22%), 76°C melting

point and a solidifying range of 77-94°C] is used. In
the second method,

the first conductor composed of an oxide superconductor is
joined through a

silver film formed on the surface of the first conductor to
the second

conductors. An Sn-Pb- based solder containing 2-5wt.%
silver is used as a

joining material. For example, both ends of a wiry
bismuth-based

superconductor 1 are sputter coated with the silver to
5μm thickness [parts

(2a) and (2b)], then heat-treated (at 840°C for 15hr)
and subsequently

joined to copper electrodes 4 and 4 with a solder material
5, composed of

In-Sn-Cd and having 93°C melting point.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279140

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)IntCl⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 37/02

B

H 0 1 R 4/02

Z 4229-5E

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-76740

(71)出願人 391006887

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

超電導発電関連機器・材料技術研究組合
大阪府大阪市北区西天満5丁目14番10号
梅田UNビル

(72)発明者 野々山 久夫

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

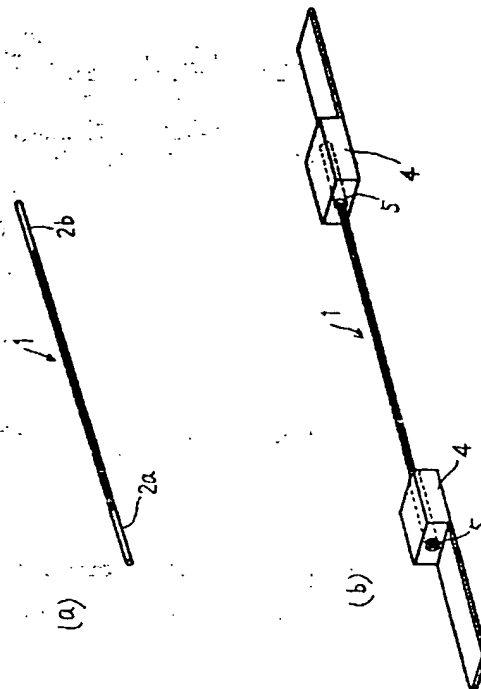
(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54)【発明の名称】 酸化物超電導体の接合方法

(57)【要約】

【目的】 低い接触抵抗率で酸化物超電導体からなる導体と他の導体とをハンダ付けする方法を提供する。

【構成】 銀コーティング2a、2bが形成された酸化物超電導体1の両端部に、銅電極4、4'をそれぞれ接合させるに際し、接合材として融点が100℃以下のハンダ5か、または銀を2重量%～5重量%含むSn-Pb系ハンダ5を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体からなる第1の導体をその表面に形成された金属膜を介して第2の導体に接合させる方法であって、

接合材として融点が100℃以下のハンダを用いることを特徴とする、酸化物超電導体の接合方法。

【請求項2】 酸化物超電導体からなる第1の導体をその表面に形成された銀皮膜を介して第2の導体に接合させる方法であって、

接合材として、銀を2重量%～5重量%含むSn-Pb系ハンダを用いることを特徴とする、酸化物超電導体の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物超電導体からなる導体を他の導体に接合するための方法に関し、特に、電力、輸送、高エネルギー、医療およびエレクトロニクス等の分野において酸化物超電導体を配設するに際し、接触抵抗を低く抑えて他の導体と接合するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】酸化物超電導体からなる導体と他の導体（たとえば金属など）とを接合させる場合、まず、酸化物超電導体の表面を蒸着法やスパッタ法により銀等でメタライズすることが好ましい。

【0003】このようなメタライズに関して、たとえば、銀または金によるメタライズがAppl. Phys. Lett. 52(21), 23 May 1988に報告されている。メタライズにより酸化物超電導体の表面には数μmの厚さの金属膜が形成される。金または銀を用いたメタライズにより、接触抵抗を比較的低く抑えて接合を行なうことができる。

【0004】このようなメタライズの後、超電導体は、メタライズにより形成された金属膜を介して他の導体にハンダ付けされる。このハンダ付けにおいては、従来、一般にPb-Sn共晶ハンダが用いられている。

【0005】しかしながら、従来のハンダを用いた接合方法では、ハンダ付け作業者の技術、特に作業に要する時間によって、接合された酸化物超電導体と金属との接触抵抗に大きなばらつきが生じた。また、接合後の接触抵抗率は、 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 程度と比較的高いものであった。

【0006】本発明の目的は、作業者の技術に左右されることなく、低い接触抵抗率で酸化物超電導体からなる導体と他の導体とを接合させる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】上述したような問題が生じる原因を調査したところ、ハンダ付け時に

メタライズした金属が溶融ハンダ中に溶解するという現象が生じ、そのためにメタライズされた金属が通電に対して不都合なまでに薄くなったり、あるいは消失したりすることが判明した。

【0008】メタライズされた金属膜は薄すぎると接触抵抗が高くなる一方、厚くしすぎても接触抵抗を低減させる効果は飽和するので作業時間およびコストの面から考えると非能率的であり現実にはそぐわない。よって、メタライズ金属の膜厚には最適値が存在し、たとえば銀によるメタライズの場合、3～10μmである。このような膜厚において、ハンダ付け作業を行ない、接触抵抗を低く抑えることが作業時間およびコストの面から考えても望ましいことであった。

【0009】以上に示した本発明者による知見および考察の結果、本発明者は、メタライズされた金属の膜厚が、ハンダ付けの作業時間に左右されない方法について検討を行なった。検討の結果、まず、メタライズによる金属膜に接する溶融ハンダの温度が高いほど、ハンダ中に金属膜が溶解していく速度が速く、温度が低いほど溶解速度が低いことを見出した。さらに検討を重ねた結果、本発明者は、溶融温度が100℃以下のハンダ材なら長時間のハンダ付け作業でも金属膜の厚みはほとんど変化しないことを見出し、第1の発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、第1の発明に従う酸化物超電導体の接合方法は、酸化物超電導体からなる第1の導体をその表面に形成された金属膜を介して第2の導体に接合させる方法であって、接合材として融点が100℃以下のハンダを用いることを特徴とする。

【0011】第1の発明において用いるハンダは、融点が100℃以下のもので良好に金属と接着し、抵抗の低いものであれば特に限定されないが、たとえば、Bi(50%) - Pb(28%) - Sn(22%)の組成を有するローズ合金（融点76℃、凝固範囲77℃～94℃）およびBi(50±1%) - Pb(24±1%) - Sn(14±1%) - Cd(12±1%)の組成を有するウッド合金（融点65℃、凝固範囲66℃～71℃）は、融点が十分低く、熱湯を加熱源としても十分にその接着作業を行なうことができ、しかも安価で導電性にも優れているため、好ましいハンダ材として用いることができる。

【0012】なお、第1の発明において、ハンダの溶融温度がこのような低いと、メタライズした金属や複合金属のハンダとの濡れ性が悪くなることもあり得るので、ハンダ付けに際して接合面に超音波をあてながら接合を行なってもよい。また、メタライズが複合金属である場合、濡れ性がさほど向上しない可能性もあり得るので、その場合は複合金属の表面に薄くSn-Pbハンダをコーティングしてから接合を行なってもよい。

【0013】一方、さらに検討を行なった結果、金属膜

に接する溶融ハンダ中に銀が既に固溶しており、たとえば、銀の溶融度の上限近くまで溶融ハンダ中に銀が含まれていれば銀皮膜が溶解されることはないとの結論に至った。そして、銀を2重量%以上5重量%以下含むSn-Pb系ハンダを用いれば、ハンダ中に溶解する銀皮膜の量はごくわずかで、ハンダ付け作業に必要な時間内ではその量はほぼ無視できることを見出し、第2の発明を完成させるに至った。

【0014】すなわち、第2の発明に従う酸化物超電導体の接合方法は、酸化物超電導体からなる第1の導体をその表面に形成された銀皮膜を介して第2の導体に接合させる方法であって、接合材として銀を2重量%~5重量%含むSn-Pb系ハンダを用いることを特徴とする。

【0015】第2の発明に用いられるハンダに含有される銀の量は、2重量%より少ない場合、ハンダ付けに際して銀皮膜が溶解され、結果的に超電導体と銀との接触抵抗がかなり高くなってしまふ。また、銀の添加量が5重量%を超えると、融点が高くなり、ハンダ付けの作業に支障が生じる。

【0016】銀を上記範囲で含むSn-Pb系ハンダは、良好に銀皮膜と接着し、超電導体からなる導体と他の導体を接合させることができる。また、この発明に従うハンダは抵抗も低いので、接合に際して接触抵抗も低く抑えることができる。

【0017】第2の発明において用いるSn-Pb系ハンダは、特に限定されるものではないが、たとえば、Pb-Sn、Pb-Sn-Sb、Pb-Sn-Cd、およびPb-Sn-Inなどがある。これらの合金に、この発明に従って、銀を2重量%~5重量%の範囲で適量な量添加すればよい。

【0018】第1および第2の発明において、酸化物超電導体は、イットリウム系、ビスマス系およびタリウム系等の酸化物超電導体を含む。

【0019】第1および第2の発明において、酸化物超電導体の表面に形成される金属膜は、たとえば銀または金等により形成されることが好ましい。また、この金属膜の厚さは、上述したように3~10 μ mが好ましく、5 μ mがより好ましい。

【0020】第1および第2の発明において、酸化物超電導体に接合される導体は、たとえば、金属の他、表面をメタライズされた別の酸化物超電導体とすることもできる。この発明の方法は、金属と酸化物超電導体とを接合させる場合のみならず、複数の酸化物超電導体を束ねて接合する場合にも適用することができる。

【0021】

【実施例】

実施例1

一方向凝固法により作製した線状のビスマス系超電導体(Bi₂Sr₂CaCu₂O_x、臨界電流I_c:200

A)の両端部に、銀を5 μ mの厚みでスパッタコーティングした。得られた線材は図1(a)に示すとおりであり、ビスマス系超電導体1の両端部には、銀コーティング2a、2bがそれぞれ形成されている。

【0022】次に、線材について840℃で15時間、熱処理を行なった後、In44%、Sn42%、Cd14%からなる融点が93℃のハンダを用いて線材の両端部に銅電極をそれぞれハンダ付けした。ハンダ付けに際しては、銅電極のハンダに対する濡れ性を向上させるため、接着面に超音波ハンダごてにより超音波をあてた。

【0023】ハンダ付けの後得られた線材を図1(b)に示す。ビスマス系超電導体1において、銀コーティングが施された部分は、銅電極4、4'に形成された孔にそれぞれ通され、ハンダ材5によってそれぞれの銅電極に接合されている。

【0024】液体窒素中にて銅電極4、4'間に100Aの直流電流を流し、電極間の電圧を測定して接触抵抗率を計算したところ、10⁻⁸ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ と低かった。また、電極間に190Aの電流を100時間クエンチさせることなく流すことができた。

【0025】実施例2

一方向凝固法により作製した線状のビスマス系超電導体(Bi₂Sr₂CaCu₂O_x、臨界電流I_c:200A)の両端部に銀を5 μ mの厚みでスパッタコーティングした。得られた線材は図1(a)に示すとおりである。

【0026】次に、線材について840℃で15時間、熱処理を行なった後、Bi(50 \pm 1%) - Pb(24 \pm 1%) - Sn(14 \pm 1%) - Cd(12 \pm 1%)からなる融点が65℃のウッド合金を用いて線材の両端部に銅電極をそれぞれハンダ付けした。ハンダ付けに際しては銀被膜のハンダによる濡れ性を向上させるため、接合面に超音波ハンダごてにより超音波をあてた。ハンダ付けの後、得られた線材は図1(b)に示すとおりである。

【0027】液体窒素中にて銅電極間に100Aの直流電流を流し、電極間の電圧を測定して接触抵抗率を計算したところ、10⁻⁹ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ と低かった。また、電極間に190Aの電流を100時間クエンチさせることなく流すことができた。

【0028】実施例3

一方向凝固法にて作製した1.5mm ϕ ×100mm長のビスマス系超電導線材(Bi₂Sr₂CaCu₂O_x、臨界電流I_c:200A)の表面全体に銀を5 μ mの厚みでスパッタコーティングした後、840℃で15時間熱処理した。

【0029】このようにして得られた線材を10本束ねて2枚の銀テープで固定し、線材間をBi(50 \pm 1%) - Pb(24 \pm 1%) - Sn(14 \pm 1%) - Cd(12 \pm 1%)からなる融点が65℃のウッド合金で接

着させた。ハンダ付けに際しては、銀コーティングのハンダとの濡れ性をよくするために、接着面に超音波ハンダゴテにより超音波をあてた。

【0030】液体窒素中に接着した線材全体を浸漬し195Aの直流電流を流したところ、超電導状態を保ったまま100時間クエンチさせることなく流すことができた。

【0031】比較例1

一方向凝固法により作製した線状のビスマス系超電導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 、臨界電流 $I_c: 200$ 10 A) の両端部に銀を5 μm の厚みでスパッタコーティングして図1(a)に示すような線材を得た。

【0032】次に、線材について840℃で15時間、熱処理を行なった後、In52%、Sn48%からなる融点が118℃のハンダを用いて、線材の両端部に図1(b)に示すようにして銅電極をそれぞれハンダ付けした。ハンダ付けに際しては、銀被膜のハンダに対する濡れ性を向上させるため、上記と同様にして接合面に超音波をあてた。

【0033】液体窒素中にて銅電極間に10Aの直流電流を流し、電極間の電圧を測定して接触抵抗率を計算したところ、 $10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と高かった。また、電極間に30Aの電流を通電したところ、ジュール発熱により超電導体は溶断した。

【0034】比較例2

一方向凝固法にて作製した1.5mm ϕ ×100mm長のビスマス系超電導線材 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}$ *

*x、臨界電流 $I_c: 200\text{A}$) の表面全体に銀を5 μm の厚みでスパッタコーティングした後、840℃で15時間熱処理した。

【0035】このようにして得られた線材を10本束ねて2枚の銀テープで固定し、線材間をIn52%、Sn48%からなる融点が118℃のハンダで接着させた。ハンダ付けに際しては、銀コーティングのハンダとの濡れ性をよくするために、接合面に上記と同様にして超音波をあてた。

【0036】液体窒素中に接着させた線材全体を浸漬し、1Aの直流電流を通じたところ、線材に電圧が発生した。これは結合した銀テープと超電導線材の接触抵抗が高いため、銀テープから超電導線材に電流が流れ移らなかったためであり、発生電圧は銀の抵抗によるものであった。

【0037】実施例4

一方向凝固法により作製した線状のビスマス系超電導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 、臨界電流 $I_c: 200$ A) の両端部に銀を5 μm の厚みでスパッタコーティングした。得られた線材は、図1(a)に示すとおりであり、ビスマス系超電導体1の両端部には銀コーティング2a、2bがそれぞれ形成されている。

【0038】次に、線材について840℃で15時間、熱処理を行なった後、表1に示すハンダをそれぞれ用いて、線材の両端部に銅電極をそれぞれハンダ付けした。

【0039】

【表1】

| | No. | ハンダ組成 (重量部) | | | 接触抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
|-------------|-----|-------------|----|-----|--------------------------------------|
| | | Sn | Pb | Ag | |
| 実 施 例 | A | 60 | 40 | 2.0 | 10^{-7} |
| | B | 60 | 40 | 3.0 | 10^{-8} |
| | C | 60 | 40 | 4.0 | 10^{-8} |
| | D | 60 | 40 | 5.0 | 10^{-8} |
| 比 較 例 | A | 60 | 40 | 1.8 | 10^{-3} |
| | B | 60 | 40 | 5.5 | 実験範囲では溶解できず |

【0040】銅電極にハンダ付けされた線材は図1 *50* (b) に示すとおりである。ビスマス系超電導体1にお

いて銀コーティングが施された部分は、銅電極4、4'に形成された孔にそれぞれ通され、ハンダ材5によって導電極に接合されている。

【0041】表1に示される組成のハンダでそれぞれ接合された超電導体について、液体窒素中にて導電極間に100Aの直流電流を通じ、電極間の電圧を測定して接触抵抗率を計算した。計算により求められた接触抵抗率を表1の右欄に合せて示す。

【0042】表1に示すように、銀の添加量が2重量%～5重量%の範囲内のハンダで接合した実施例A～Dは、接触抵抗率が低かった。一方、銀合金の添加量がこの発明の範囲外にある比較例Aは、その接触抵抗率が実施例A～Dの約 10^5 倍であった。

【0043】また、実施例A～Dの線材では、電極間に190Aの電流を100時間クエンチさせることなく流すことができたが、比較例Aでは、電極間に30Aの電流を流したところ、ジュール発熱により超電導体は溶断した。

【0044】また、図1(a)に示すビスマス系超電導体を840℃で15時間熱処理した後、銀を6重量%含むSn-Pbハンダを用いて図1(b)に示すように銅電極を接合しようとしたところ、300℃まで温度を上げててもこのハンダ材は溶融せず、電極を超電導体に接合させることができなかった。

【0045】実施例5

一方向凝固法にて作製した、 $1.5\text{mm}\phi \times 100\text{mm}$ 長のビスマス系超電導線材($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 、臨界電流 $I_c: 200\text{A}$)の表面全体に銀を $5\mu\text{m}$ の厚みでスパッタコーティングした後、840℃で15時間熱処理した。このようにして得られた線材を10本束ねて2枚の銀テープで固定し、線材間を表2に示す組成のハンダでそれぞれ接合させた。

【0046】

【表2】

| | No. | ハンダ組成 (重量部) | | |
|-----|-----|-------------|----|-----|
| | | Sn | Pb | Ag |
| 実施例 | E | 60 | 40 | 2.0 |
| | F | 60 | 40 | 3.0 |
| | G | 60 | 40 | 4.0 |
| | H | 60 | 40 | 5.0 |
| 比較例 | C | 60 | 40 | 1.8 |

【0047】実施例E～Hのハンダでそれぞれ接合した線材全体を液体窒素中にそれぞれ浸漬し、195Aの直流電流を通じたところ、超電導状態を保ったまま100時間クエンチさせることなく流すことができた。

【0048】一方、比較例Cのハンダによりそれぞれ接合した線材全体を液体窒素中に浸漬し、1Aの直流電流を通じたところ、線材に電圧が発生した。これは、結合した銀テープと超電導線材の接触抵抗が高いため、銀テープから超電導線材に電流が流れ移らなかったためであり、発生電圧は銀の抵抗に起因するものであった。

【0049】以上に示すように、Sn-Pbに2重量%～5重量%の範囲で銀を添加したハンダを用いることにより、接触抵抗を低く抑えて、超電導体と金属または超電導体同士を接合させることができた。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、第1の発明に従えば、融点が100℃以下のハンダ材を用いて、金属被膜が形成された酸化物超電導体と他の導体とを接合させることにより、金属被膜のハンダ材への溶融を防ぐことができ、作業者の技術に左右されることなく低い接触抵抗率で接合を行なうことができる。

【0051】また、第2の発明に従えば、銀を2重量%～5重量%含むSn-Pb系ハンダを酸化物超電導体の接合に用いることにより、作業者の技術に左右されることなく、低い接触抵抗率で酸化物超電導体からなる導体と他の導体とを接合させることができる。

【0052】したがって、本発明に従う方法は、電力、輸送、高エネルギー、医療およびエレクトロニクス等の

分野における酸化物超電導体の配設に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において両端部に銀コーティングが施された酸化物超電導体に電極を設けていく工程を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 ビスマス系超電導体
- 2a、2b 銀コーティング
- 4、4' 銅電極
- 5 ハンダ材

【図1】

